

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-263425

(43)Date of publication of application : 22.11.1991

(51)Int.Cl.

C08G 63/60

C08G 63/08

C08G 63/78

C08G 63/78

(21)Application number : 02-061782

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 13.03.1990

(72)Inventor : OKUYAMA TSUTOMU

(54) PRODUCTION OF COPOLYESTER

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject polymer excellent in homogeneity by feeding raw materials so as to fill a horizontal type reaction vessel on the supply port side, providing a vapor phase part in the upper part on the discharge port side, decompressing the aforementioned vapor phase part and carrying out reaction in reacting a polyester with a lactone in the above-mentioned horizontal type reaction vessel.

CONSTITUTION: A polyester (e.g. polyethylene terephthalate) is continuously reacted with a lactone in a horizontal type reaction vessel having a supply port for the raw materials at one end and simultaneously a discharge port for the reaction product at the other end to produce a copolyester. In the process, the raw materials are continuously fed so as to fill the reaction vessel on the supply port side and a vapor phase part is provided in the upper part on the discharge port side. The above-mentioned vapor phase part is decompressed to continuously carry out the reaction and afford the objective polymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-263425

⑬ Int. Cl.⁵

C 08 G 63/60
63/08
63/78

識別記号

NPS
NLX
NLN B
NLX A

庁内整理番号

7211-4 J
7211-4 J
7211-4 J
7211-4 J

⑭ 公開 平成3年(1991)11月22日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全5頁)

⑮ 発明の名称 共重合ポリエステルの製造方法

⑯ 特 願 平2-61782

⑰ 出 願 平2(1990)3月13日

⑱ 発 明 者 奥 山 勉 兵庫県神戸市兵庫区御崎本町3丁目3番37-305号
⑲ 出 願 人 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
⑳ 代 理 人 弁理士 葛田 瑋子 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

共重合ポリエステルの製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 一端側に原料の供給口を有するとともに他端側に反応生成物の排出口を有する横型反応槽内でポリエステルとラクトンとを連続的に反応させて共重合ポリエステルを製造する方法であって、供給口側においては反応槽が充満するように連続的に原料を供給するとともに、排出口側においては上部に気相部を設け、この気相部を減圧にして連続的に反応を行なわせることを特徴とする共重合ポリエステルの製造方法。

2. 反応槽の中心軸を供給口側から排出口側に向かって水平軸に対して上向きに傾斜させることにより排出口側の上部に気相部を設けることを特徴とする請求項1記載の共重合ポリエステルの製造方法。

3. 上向きの傾斜角度が5～90°であることを特徴とする請求項2記載の共重合ポリエステルの製造方法。

4. 排出口側の反応槽を上方に突出させることにより排出口側の上部に気相部を設けることを特徴とする請求項1記載の共重合ポリエステルの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はポリエステルとラクトンとを反応させて共重合ポリエステルを連続的に製造する方法に関する。

〔従来の技術〕

ポリエステルは、繊維、成形材料、フィルムなどとして広く用いられており、各種用途ごとの異なる要求に適合するように他の成分を共重合させる共重合ポリエステルの開発研究が行なわれている。

このような研究の一つとして、ポリエステル

(2)

とラクトンとからエステル結合のみによって得られる共重合ポリエステルが研究されているが、ラクトンとポリエステルとの重合条件の検討においては、簡便であるという理由から回分方式がよく用いられる。しかし、回分方式では払い出しの前半と後半とで重合生成物の物性が異なるなどの問題があるため、実際の製造においては品質の安定した共重合体が得られる連続方式が採用されている。連続重合方法としては、まずポリエステルとラクトンを溶融混合し、その混合液を反応装置に連続的に供給し、反応装置内で所定時間攪拌しながら反応させ、できた共重合ポリエステルを連続的に排出する方法が知られている（例えば、特開昭61-281124号）。

なお、共重合ポリエステル中に未反応のラクトンが残ると製品の特性が低下するので、連続方式においては、未反応のラクトンを減少させるために次のような工夫がなされていた。すなわち、特開昭62-20525号では反応装置

- 3 -

共重合ポリエステル中の未反応のラクトンを減少させることのできる共重合ポリエステルの製造方法を提供するところにある。

〔課題を解決するための手段及び作用〕

すなわち、本発明の製造方法は、一端側に原料の供給口を有するとともに他端側に反応生成物の排出口を有する横型反応槽内でポリエステルとラクトンとを連続的に反応させて共重合ポリエステルを製造する方法であって、供給口側においては反応槽が充満するように連続的に原料を供給するとともに、排出口側においては上部に気相部を設け、この気相部を減圧にして連続的に反応を行なわせることを特徴とする。

このようにすると、反応槽の供給口側においては充満状態で反応することにより、供給されたラクトンは原料のポリエステルと十分に反応し、未反応のラクトンが気相部を通して供給口側から排出口側へ移り製品の共重合ポリエステル中にそのまま混入することがないので、共重合ポリエステル中の未反応のラクトンの量をも

- 5 -

内を充満状態にし、特開昭62-27425号では反応装置を供給口側から排出口側に向かって水平軸に対して下向きとして反応装置内の後半を充満状態にし、特開昭62-53336号では反応装置内の上部の気相部に仕切り板を設けるなどしていた。また、反応装置から排出された共重合ポリエステルを別の重縮合槽に導き、ここで減圧にして未反応のラクトンを減少させていた。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、前記のように反応装置内の全部あるいは後半を充満状態にする方法は、反応装置の全体に亘って気相部がある場合よりも未反応のラクトンを減少させることができるが、未だ充分ではなかった。また、反応装置から排出された共重合ポリエステルを別の重縮合槽に移送し、減圧にして未反応のラクトンを減少させる方法は別途重縮合槽を設ける必要があった。

本発明の課題は、未反応のラクトンを除去的なための装置を別途設ける必要が無く、簡単に

- 4 -

ともと少なくなる。さらに、反応槽の排出口側においては減圧下で反応することにより、共重合ポリエステルに含まれている未反応のラクトンを減圧除去することができ、共重合ポリエステル中に残存する未反応ラクトンを大幅に減少させることができる。しかも、未反応ラクトン量を極めて低い値で一定にすることができるため、連続的に製造される共重合ポリエステルの品質が均一化される。

反応槽の排出口側において上部に気相部を設けるには、例えば、反応槽の中心軸を供給口側から排出口側に向かって水平軸に対して上向きに傾斜させればよい。この場合には、上向きの傾斜角度は5~90°であるのが好ましく、より好ましくは5~60°である。

また、排出口側の反応槽を上方に突出させることにより排出口側の上部のみに気相部を設けてもよい。

本発明において、原料のポリエステルとは、主としてエステル結合からなる重合体であり、

- 6 -

(3)

好ましい具体例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ-1, 4-シクロヘキシレンジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-2, 6-ナフタレートなどのホモポリエステルが挙げられる。

ラクトンとしては、 ϵ -カプロラクトンが最も好ましいが、エナントラクトン、カプリロラクトンなどでも差し支えない。また、これらのラクトンから2種類以上を併用してもよい。

触媒は、ラクトンの重合に通常使用されるものであればよいが、好ましいものとしては、リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、バリウム、ストロンチウム、亜鉛、アルミニウム、チタン、コバルト、ゲルマニウム、錫、鉛、アンチモン、碲素、セリウム、カドミウム、マンガンのような金属、その金属化合物、有機金属化合物、有機酸塩、アルコキシド等が挙げられる。特に好ましいのは、有機錫、有機アルミニウム、有機チタン化合物で、例えば、ジアルシル第一錫、テトラアシ

- 7 -

ル第二錫、ジブチル錫オキシド、ジブチル錫ジラウレート、錫ジオクタノエート、錫テトラアセテート、トリイソブチルアルミニウム、テトラブチルチタン、二酸化ゲルマニウム、三酸化アンチモンなどが挙げられる。これらのうちの2種類以上の触媒を併用してもよい。

本発明において、反応槽に連続的に供給する原料はポリエステルとラクトンとを含んだ混合液であるのが好ましく、この混合液には安定剤などが添加されていてもよい。この混合液は、ポリエステルとラクトンとを熔融混合して得られる。混合装置は、連続的に混練する機能を有する装置であればよい。例えば、いわゆる押し出し機やニーダーを用いることができる。このような混合装置にポリエステルとラクトンとを定量的に供給し、装置内で熔融混合して連続的に混合液を排出する。この際、ポリエステルとラクトンとを常温のまま混合装置に供給してもよく、予め加熱してから供給してもよい。また、ポリエステルとラクトンとを同時に供給してもよい。

本発明において、反応槽に連続的に供給する原料はポリエステルとラクトンとを含んだ混合液であるのが好ましく、この混合液には安定剤などが添加されていてもよい。この混合液は、ポリエステルとラクトンとを熔融混合して得られる。混合装置は、連続的に混練する機能を有する装置であればよい。例えば、いわゆる押し出し機やニーダーを用いることができる。このような混合装置にポリエステルとラクトンとを定量的に供給し、装置内で熔融混合して連続的に混合液を排出する。この際、ポリエステルとラクトンとを常温のまま混合装置に供給してもよく、予め加熱してから供給してもよい。また、ポリエステルとラクトンとを同時に供給してもよい。

- 8 -

し、まず一方を供給した後、他方を追加してもよい。また、ポリエステルあるいはラクトンとを分割して複数個所で供給してもよい。このポリエステルとラクトンの混合の際に、安定剤などを添加して同時に混合することもできる。

ポリエステルとラクトンとの混合液は、混合装置から排出された後に適当な容積の流体通路の中を通過して反応槽に供給される。混合液は、この反応槽内で反応して共重合ポリエステルとして反応槽から排出される。

混合装置より排出されてから触媒を添加されるまでの望ましい時間（触媒投入時間）は、主原料の種類や組成あるいは反応条件により異なる。触媒は触媒投入時間に応じて、混合装置と反応槽を結ぶ流体通路の途中で添加してもよいし、反応槽内で添加してもよい。

【実施例】

以下に実施例により本発明を具体的に説明する。

なお、実施例において用いた装置の概略を第

- 9 -

1図および第2図に示す。

第1図において、主原料のポリエステルとラクトンはそれぞれ定量的に混合装置1に供給され、ここで熔融混合された混合液は流体通路2の中で所定時間保持された後、触媒を添加されて機型反応槽3に供給される。混合液は反応槽3内で所定時間混練されて反応した後、製品の共重合ポリエステルとして排出される。

機型反応槽3は、一端側に混合液の供給口4を有するとともに他端側に反応生成物の排出口5を有しており、反応槽3の中心軸6を供給口側から排出口側に向かって水平軸に対して約30°上向きに傾斜させている。このようにしたことにより、反応の前半となる供給口側においては反応槽内を混合液で充填状態とすることができ、反応の後半となる排出口付近においては上部を気相にすることができる。この気相部7を減圧にすることにより共重合ポリエステルに含まれている未反応のラクトンを減圧除去することができ、共重合ポリエステル中に残存する

- 10 -

未反応ラクトンを大幅に減少させることができ、さらに、共重合ポリエステルの品質を均一化させることもできる。

なお、このように反応槽3を上向きに傾斜させた場合には、供給口側から排出口側に向かって原料を押し上げるために、圧力を加えるかまたは攪拌機能とともに送り機能を有する攪拌装置（図示せず）を用いることが好ましい。例えば、攪拌羽根に傾斜をつけたり、あるいは攪拌羽根の位相を供給口側から排出口側に向って回転方向と逆向きに少しずつずらすなどにより、送り機能をもたすことができる。

第2図に示す横型反応槽3においては、排出口5の付近のみが上方に突出しており、ここのできた空間が気相部7となる。第2図においては、反応槽3は水平に設置されているが、第1図に示すように上向きに傾斜させてもよい。

なお、以下の実施例および比較例において得られた共重合ポリエステルにおける対数粘度および未反応ラクトン含有量は、次のようにして

— 1 1 —

率は重量比で70:30とした。ポリエチレンテレフタレートチップに予め除湿ホッパードライヤーにて130℃で5時間乾燥した。触媒としてテトラブチルチタネートを用い、共重合ポリエステルに対して100ppmとなるようにした。ポリエチレンテレフタレートおよびε-カプロラク톤を、それぞれ定量フィーダーおよび定量ポンプを用いて押し出し機（混合装置1）に連続的に供給した。押し出し機でポリエチレンテレフタレートとε-カプロラク톤とを熔融混合し、流体通路2を通じて反応槽3に供給した。

途中で触媒を添加された混合液は、供給口4側において反応槽3が充填するように連続的に供給され、反応槽3において約250℃で約60分間混練されて反応し、共重合ポリエステルとして排出口5から排出された。反応槽3の排出口5付近の上部の気相部7は約1torrに減圧した。

得られた共重合ポリエステルの対数粘度は1.

— 1 3 —

(4)

測定した。

(1) 対数粘度

得られたポリマーをフェノール/テトラクロロエタン（重量比1:1）混合溶液に濃度が0.5g/dlとなるように溶解して高分子溶液とし、測定温度25℃にてウペローデ粘度計を用いて測定した。単位はdl/gである。

(2) 未反応ラクトン含有量

得られたポリマー2.5gにベンゼン/メタノール（容量比1:1）混合液25mlを加え、室温にて2時間攪拌して抽出を行なった。抽出物をバリアン社製XL-300型NMRスペクトロメーターにて重クロロホルム中¹H-NMR測定を行ない、未反応ラクトン含有量を求めた。

実施例1

第1図に示す装置を用いて反応を行なった。

主原料のポリエチレンテレフタレートチップ（対数粘度1.2）とε-カプロラク톤の比

— 1 2 —

21であり、未反応ε-カプロラクトン含有量は1,700ppmであった。

実施例2

第2図に示す装置を用いたこと以外は実施例1と同様にして共重合ポリエステルを得た。

得られた共重合ポリエステルの対数粘度および未反応ε-カプロラクトン含有量は、実施例1とほぼ同様であった。

比較例1

第3図に示す装置を用いて反応を行なった。

横型反応槽3を全体に亘って充填状態とし、排出口5付近において減圧にしなかった。そのほかは実施例1と同様にして共重合ポリエステルを得た。

得られた共重合ポリエステルの対数粘度は1.20であり、未反応ε-カプロラクトン含有量は10,000ppmであった。

[発明の効果]

以上説明した製造方法により、ポリエステルとラクトンとを反応させて共重合ポリエステル

— 1 4 —

(5)

を連続的に製造する際に、未反応のラクトンを除去するための装置を別途設ける必要がなく、簡単に共重合ポリエステル中の未反応のラクトンを減少させ、共重合ポリエステルの品質を均一化させることができる。

特許出願人 鐘淵化学工業株式会社

代理人 弁理士 萬田 璋子

ほか1名



4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の一実施例を説明する装置の概略図、

第2図は、本発明の他の実施例を説明する装置の概略図、

第3図は、比較例を説明する装置の概略図である。

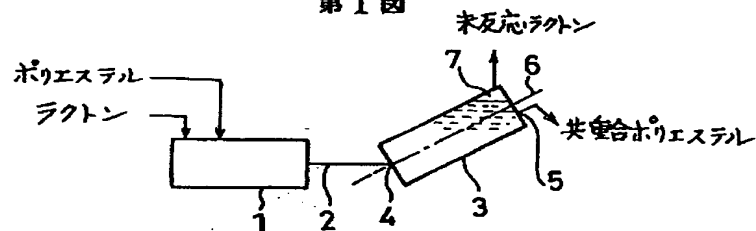
符号の説明

1…混合装置、2…流体通路、3…横型反応槽、
4…供給口、5…排出口、6…中心軸、7…気相部

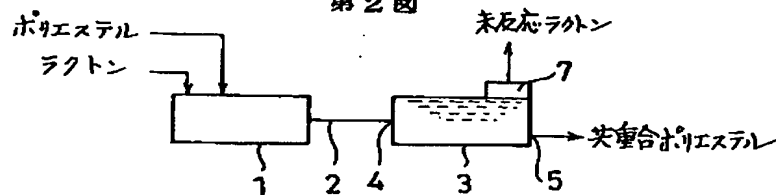
- 15 -

- 16 -

第1図



第2図



第3図

